

POWERED BY **Dialog**

Cleaning method of metal oxide film, involves cleaning substrate by controlling a variable such that quantity of dissolved metal oxide films is settled within preset limit
Patent Assignee: NEC CORP

Patent Family

| Patent Number | Kind | Date | Application Number | Kind | Date | Week | Type |
|---------------|------|----------|--------------------|------|----------|--------|------|
| JP 2000183018 | A | 20000630 | JP 98354876 | A | 19981214 | 200046 | B |

Priority Applications (Number Kind Date): JP 98354876 A (19981214)

Patent Details

| Patent | Kind | Language | Page | Main IPC | Filing Notes |
|---------------|------|----------|------|--------------|--------------|
| JP 2000183018 | A | | 18 | H01L-021/304 | |

Abstract:

JP 2000183018 A

NOVELTY Metal oxide films react with chemical solutions, based on which quantity of dissolved metal oxide film is expressed using one or more variables. A variable is controlled such that quantity of dissolved metal oxide films is settled on the substrate within the preset limits, for cleaning.

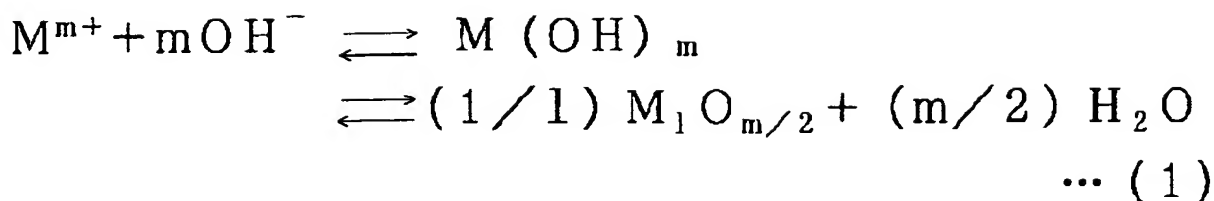
DETAILED DESCRIPTION An **INDEPENDENT CLAIM** is also included for cleaning apparatus of semiconductor substrate.

USE For cleaning metal oxide film of semiconductor substrate.

ADVANTAGE During cleaning, chemical solution is strictly managed, thus maintaining setting conditions. Cleans the substrate, effectively without degrading its characteristic.

pp; 18 DwgNo 1/11

BEST AVAILABLE COPY



$$K_s = [M^{m+}] [OH^{-}]^m \quad \dots (2)$$

$$\begin{aligned}
 -RT \ln K &= \Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \\
 K_w &= [H^{+}] [OH^{-}] \quad \dots (3)
 \end{aligned}$$

$$p h = -\log [H^{+}] \quad \dots (4)$$

$$[M^{m+}] = K_s / (K_w \cdot 10^{(p h)})^m \quad \dots (5)$$

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 13336478

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2000-183018

(P2000-183018A)

(43) 公開日 平成12年6月30日(2000.6.30)

| (51) Int. Cl. 7 | 識別記号 | F I | テ-マコ-ト*(参考) |
|-----------------|------|-------------|-------------|
| H01L 21/304 | 648 | H01L 21/304 | 5F043 |
| 21/306 | | 21/306 | D |

審査請求 有 請求項の数 17 OL (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平10-354876

(22) 出願日 平成10年12月14日(1998.12.14)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 中村 彰信

東京都港区芝五丁目7番1号

日本電気株式

会社内

(72) 発明者 山本 賢一

東京都港区芝五丁目7番1号

日本電気株式

会社内

(74) 代理人 100100893

弁理士 渡辺 勝 (外3名)

Fターム(参考) 5F043 AA31 AA37 BB27 BB30 DD12

DD30 EE05 EE07 EE12 EE23

EE24 EE25 EE27 GG10

(54) 【発明の名称】 半導体基板の洗浄方法および洗浄装置

(57) 【要約】

【課題】 金属酸化膜の洗浄において、処理対象物に応じた最適な薬液条件の設定を行うと共に、洗浄中も薬液を当該設定条件に維持されるように厳密に管理し、被洗浄物の特性を劣化させずに効果的な洗浄を行うことのできる金属酸化膜の洗浄方法および洗浄装置を提供することを目的とする。

【解決手段】 金属酸化膜と前記薬液との間に起こる化学反応により金属酸化膜が溶解する量を薬液に係る一または二以上の変数を用いて表現した数式を求め、洗浄に際し、金属酸化膜の溶解する量が所定の範囲内に収まるように、上記数式に基づいて変数を制御する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面に金属酸化膜が設けられた半導体基板を薬液を用いて洗浄する半導体基板の洗浄方法であって、前記金属酸化膜と前記薬液との間に起こる化学反応により前記金属酸化膜が溶解する量を前記薬液に係る一または二以上の変数を用いて表現した数式を求め、洗浄に際し、前記金属酸化膜の溶解する量が所定の範囲内に収まるように、前記数式に基づいて前記変数を制御することを特徴とする半導体基板の洗浄方法。

【請求項 2】 表面に金属酸化膜が設けられた半導体基板を薬液を用いて洗浄する半導体基板の洗浄方法であって、前記金属酸化膜と前記薬液との間に起こる化学反応により前記金属酸化膜が受ける損傷度を前記薬液に係る一または二以上の変数を用いて表現した数式を求め、洗浄に際し、前記金属酸化膜の損傷度が所定の範囲内に収まるように、前記数式に基づいて前記変数を制御することを特徴とする半導体基板の洗浄方法。

【請求項 3】 表面に金属酸化膜が設けられた半導体基板を薬液を用いて洗浄する半導体基板の洗浄方法であって、前記金属酸化膜と前記薬液との間に起こる化学反応による前記薬液の組成の経時変化を、前記薬液に係る一または二以上の変数を用いて表現した数式を求め、前記数式に基づいて前記薬液の補充を行うことを特徴とする半導体基板の洗浄方法。

【請求項 4】 表面に金属酸化膜が設けられた半導体基板を薬液を用いて洗浄する半導体基板の洗浄方法であって、時刻 t_1 における薬液に係る一または二以上の変数を用いて時刻 t_2 ($t_2 > t_1$) における前記薬液の組成を表現した数式を求め、前記数式に基づいて前記薬液の補充を行うことを特徴とする半導体基板の洗浄方法。

【請求項 5】 表面に金属酸化膜が設けられた半導体基板を薬液を用いて洗浄する半導体基板の洗浄方法であって、前記金属酸化膜と前記薬液との間に起こる化学反応を前記薬液に係る一または二以上の変数を用いて表現した数式を求め、洗浄に際し、前記数式に基づいて前記変数を制御することにより前記化学反応の進行を制御することを特徴とする半導体基板の洗浄方法。

【請求項 6】 前記金属酸化膜は、強誘電体膜であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 いずれかに記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項 7】 前記強誘電体膜は、ドライエッチングによりパターンニングされた膜である請求項 6 に記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項 8】 前記強誘電体膜は、ストロンチウム、チタン、バリウム、ジルコニウム、鉛、ビスマス、タンタルから選ばれる少なくとも一種を含む金属酸化物であることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項 9】 前記強誘電体膜は、BST、PZT、PLZT、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、および Ta_2O_5 からなる

群から選ばれるいずれかの膜であることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項 10】 前記薬液は、pH が 8 以上のアルカリ性洗浄液であることを特徴とする請求項 1 乃至 9 いずれかに記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項 11】 前記変数は、前記薬液の組成または温度である請求項 1 乃至 10 いずれかに記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項 12】 前記変数は、前記薬液に含まれる所定成分の濃度または前記薬液に含まれる化学種の濃度、活量もしくは活量に係る物理量である請求項 1 乃至 11 いずれかに記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項 13】 前記変数は、前記薬液の pH 値である請求項 1 乃至 12 いずれかに記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項 14】 表面に金属酸化膜が設けられた半導体基板を薬液を用いて洗浄する半導体基板の洗浄装置であって、(A) 薬液に含まれる所定成分の濃度または薬液に含まれる化学種の濃度、活量もしくは活量に係る物理量を間欠的にあるいは連続的に計測する計測手段と、

(B) 薬液の性状を制御するための数式および薬液に係る所定のデータを記憶するデータ記憶手段と、(C) 前記計測手段により得られた測定値と、前記データ記憶手段に記憶された前記数式および前記所定のデータとをともに、最適薬液条件を算出する演算手段と、(D) 前記最適薬液条件にて洗浄が行われるように、薬液の所定成分の補充を行う薬液補充手段とを備えたことを特徴とする半導体基板の洗浄装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、金属酸化膜の洗浄方法および洗浄装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、工業的要請から高機能性酸化物の製造法とその応用に関する研究が活発に行われている。例えば、触媒、磁性材料、顔料をはじめとし、半導体分野においては、従来のケイ酸酸化物の代わりに強誘電体酸化物を容量絶縁膜として用いる方法が広く研究されている。これらの高機能性酸化物は、組成や構造、表面状態、粒径、膜厚等によって、物性が精密に制御されており、わずかな不純物の付着の影響や状態の変化によって特性が変化することが知られている。特に、ナノレベルで膜厚や組成が制御された強誘電体膜に対しては、極めて高度な清浄性が要求されている。このような高い機能を有する材料に対し、その特性を最大限に引き出すために、高い清浄性を得る高精度な洗浄技術の開発が必要である。以下、従来の強誘電体膜の洗浄方法について、図面を参照しながら説明する。

【0003】 図 11 (a) ~ (d) は、特開平 10-12836 号公報に開示されている強誘電体酸化物を用い

た容量素子の製造方法を示す工程断面図である。まず、図11(a)に示すように、ウエハ34上に容量素子用電極または容量絶縁膜35がスパッタ法や有機金属堆積法で形成され、続いて所望の形状に加工するためのマスク36が形成される。次に、図11(b)に示すように、容量素子用電極または容量絶縁膜35がドライエッチングされる。この際、マスク36の側壁にはエッチング残渣37が付着するが、図11(c)に示すように、反応生成物37は、窒素雰囲気下で基板を大気に曝すことなく、薬液によって洗浄される。この場合、薬液は、塩酸と水の混合液またはフッ酸と硝酸の混合液とされる。最後に、図11(d)に示すように、マスク36が除去される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平10-12836号公報に開示された方法は、強誘電体膜上に付着した反応生成物を溶解して除去するだけでなく、強誘電体膜自身も溶解させてしまうという問題があった。

【0005】PZT、BST、SBTなどの強誘電体膜は、組成や表面状態等のわずかな変化により、その特性が大きく変化する。したがって、洗浄により強誘電体膜を構成する成分が溶解したり、あるいは強誘電体膜表面が変質したりすると、その特性が大きく劣化することがある。したがって、強誘電体膜の特性を劣化させることなく洗浄を行うには、被洗浄物の物性に応じた最適な薬液条件の下で洗浄を行うことが必要である。

【0006】このように、強誘電体膜が設けられた基板の洗浄にあつては、強誘電体膜の品質劣化を最小限に抑えなければならず、強誘電体膜の形成されていない通常の半導体基板の洗浄とは異なる観点からの厳密な薬液管理が必要となる。

【0007】さらに、強誘電体膜をドライエッチングによりパターニングした後の洗浄にあつては、より厳密なレベルの薬液管理が要求される。強誘電体膜をドライエッチングによりパターニングすると、強誘電体膜材料とエッチングガスとの反応生成物を主成分とするエッチング残渣が強誘電体膜に付着する。このエッチング残渣の除去は、従来、塩酸と水の混合液や、フッ酸と硝酸の混合液等により行われていたが、これでは強誘電体膜自身も溶解してしまうという問題があった。強誘電体膜材料の化合物を主成分とするエッチング残渣を溶解することのできる洗浄液は、同時に強誘電体膜に対しても強い溶解性を示すからである。したがって強誘電体膜の洗浄は、エッチング残渣の溶解を伴わない作用に基づくものであることが望ましい。また、上記のように強誘電体膜の溶解を極力避ける必要があることから、リフトオフを伴わない作用による洗浄が望ましい。このような洗浄方法として、たとえば、静電反発による作用に基づく洗浄が考えられる。すなわち、エッチング残渣の強誘電体膜

等に対する付着力やエッチング残渣同士の付着力を有効に低下させるといった作用に基づく洗浄である。しかしながら、このような作用が生じる薬液条件を正確に決定することは一般に困難である。上記作用の発現する条件は薬液の種類や洗浄対象等によって異なり、また、このような条件を満たす範囲は非常に狭いことが多いからである。したがって、上記作用に基づく洗浄を実現するには、薬液と洗浄対象物との反応解析に基づいた厳密な薬液管理が必須となる。

- 10 【0008】また、強誘電体膜ではなくシリコン酸化膜等が形成された基板の洗浄においても、近年では従来以上の高水準の洗浄性が要求されるようになってきており、高精度の薬液制御が要求されるようになってきた。ところが従来の洗浄方法では、薬液の濃度や温度を特定の値に維持することにより薬液を管理する方法が主流となっており、薬液と洗浄対象物との反応解析に基づいた厳密な薬液管理を行う洗浄方法は見出されていなかった。基板の表面処理に関し、数式を用いて制御する技術はいくつか提案されており、たとえば特開平1-309332号公報には、シリコン基板の溶解量とエッチングレートとの関係式を有する特性線を作成し、これを用いてエッチング処理時間を自動制御する方法が示されている。これは、基板の溶解の進行に伴って薬液が疲労し、エッチングレートが低下するという問題に対し、予め作成した実験式を用い、エッチングレート低下幅を予測するものである。しかしながら上記公報記載の技術は基板のウェットエッチングに関するものであり、基板の洗浄を目的としたものではなく、また、薬液に係る変数が数式に取り込まれておらず、薬液の高度な制御を実現するものではない。
- 20
- 30

【0009】本願発明は、上記事情に鑑み、酸化膜を備えた基板の洗浄において、所定の数式を用いて処理対象物の物性に応じた最適な薬液条件の設定を行うと共に、洗浄中も当該設定条件に薬液が維持されるように厳密に管理し、被洗浄物の特性を劣化させずに効果的な洗浄を行うことのできる半導体基板の洗浄方法および洗浄装置を提供することを目的としている。

【0010】

- 40 【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明によれば、表面に金属酸化膜が設けられた半導体基板を薬液を用いて洗浄する半導体基板の洗浄方法であつて、前記金属酸化膜と前記薬液との間に起こる化学反応により前記金属酸化膜が溶解する量を前記薬液に係る一または二以上の変数を用いて表現した数式を求め、洗浄に際し、前記金属酸化膜の溶解する量が所定の範囲内に収まるように、前記数式に基づいて前記変数を制御することを特徴とする半導体基板の洗浄方法が提供される。

- 50 【0011】前述のように、金属酸化膜が設けられた半導体基板を薬液を用いて洗浄する場合、酸化膜が薬液に溶解し、その特性が劣化することがある。このような間

題に対し本発明は、酸化膜が薬液に溶解する量を薬液に係る変数を用いて表現した数式を実験または反応解析等により求め、これを用いて薬液の制御を行うことにより解決を図っている。すなわち本発明では、酸化膜の溶解量を薬液の所定成分の濃度やpH値等を変数とする関数として定式化し、薬液条件の設定や薬液補充量の制御、薬液条件の管理の際に、当該変数を制御することにより酸化膜の溶解量が所定の範囲内に収まるようにしている。

【0012】また本発明によれば、表面に金属酸化膜が設けられた半導体基板を薬液を用いて洗浄する半導体基板の洗浄方法であって、前記金属酸化膜と前記薬液との間に起こる化学反応により前記金属酸化膜が受ける損傷度を前記薬液に係る一または二以上の変数を用いて表現した数式を求め、洗浄に際し、前記金属酸化膜の損傷度が所定の範囲内に収まるように、前記数式に基づいて前記変数を制御することの特徴とする半導体基板の洗浄方法が提供される。

【0013】金属酸化膜が設けられた半導体基板を薬液を用いて洗浄する場合、酸化膜が薬液によって損傷を受け、その特性が劣化することがある。このような問題に対し本発明は、酸化膜が薬液に溶解する量を薬液に係る変数を用いて表現した数式を実験または反応解析等により求め、これを用いて薬液の制御を行うことにより解決を図っている。すなわち本発明では、酸化膜の損傷度を薬液の所定成分の濃度やpH値等を変数とする関数として定式化し、薬液条件の設定や薬液補充量の制御、薬液条件の管理の際に、当該変数を制御することにより酸化膜の損傷度が所定の範囲内に収まるようにしている。ここで酸化膜の損傷度とは、酸化膜表面の荒れ（凹凸）や変質の程度等をいう。

【0014】また本発明によれば、表面に金属酸化膜が設けられた半導体基板を薬液を用いて洗浄する半導体基板の洗浄方法であって、前記金属酸化膜と前記薬液との間に起こる化学反応による前記薬液の組成の経時変化を、前記薬液に係る一または二以上の変数を用いて表現した数式を求め、前記数式に基づいて前記薬液の補充を行うことを特徴とする半導体基板の洗浄方法が提供される。

【0015】さらに本発明によれば、表面に金属酸化膜が設けられた半導体基板を薬液を用いて洗浄する半導体基板の洗浄方法であって、時刻 t_1 における薬液に係る一または二以上の変数を用いて時刻 t_2 （ $t_2 > t_1$ ）における前記薬液の組成を表現した数式を求め、前記数式に基づいて前記薬液の補充を行うことを特徴とする半導体基板の洗浄方法が提供される。

【0016】薬液を用いて半導体基板を一定時間洗浄すると、洗浄に伴う薬液の疲労が起こる。薬液の疲労とは、薬液中の洗浄成分が減少したり不純物濃度が増加すること等をいう。この不純物は、薬液と金属や半導体の

酸化膜、半導体基板材料と、薬液との反応によって生じる反応生成物等からなる。薬液の疲労が顕著になると、洗浄が有効に行われなくなる。また、一定の洗浄度を得るために洗浄時間を長くとらなければならなくなり、金属酸化膜の溶解や損傷が大きくなるという問題も生じる。そこで本発明では、薬液組成の経時変化を薬液の所定成分の初期濃度等を変数とする関数として定式化し、薬液補充の際、当該変数を制御することにより薬液組成が適正範囲内に収まるようにしている。これにより薬液の洗浄能力を良好に維持し、かつ、酸化膜の溶解や損傷度を所定の範囲内に収めつつ、薬液補充を行うことができる。

【0017】また本発明によれば、表面に金属酸化膜が設けられた半導体基板を薬液を用いて洗浄する半導体基板の洗浄方法であって、前記金属酸化膜と前記薬液との間に起こる化学反応を前記薬液に係る一または二以上の変数を用いて表現した数式を求め、洗浄に際し、前記数式に基づいて前記変数を制御することにより前記化学反応の進行を制御することを特徴とする半導体基板の洗浄方法が提供される。

【0018】「前記金属酸化膜と前記薬液との間に起こる化学反応」とは、薬液による酸化膜の溶解や変質等を表す化学反応をいう。本発明では、薬液に係る変数を用い、上記化学反応を反応速度式や化学平衡式等として表現する。すなわち、反応速度等を、薬液の所定成分の濃度等を変数とする関数として定式化し、薬液条件の設定や薬液補充量の制御、薬液条件の管理の際に、上記変数を制御することにより当該化学反応の進行を制御するものである。

【0019】また本発明によれば、表面に金属酸化膜が設けられた半導体基板を薬液を用いて洗浄する半導体基板の洗浄装置であって、（A）薬液に含まれる所定成分の濃度または薬液に含まれる化学種の濃度、活量もしくは活量に係る物理量を間欠的にあるいは連続的に計測する計測手段と、（B）薬液の性状を制御するための数式および薬液に係る所定のデータを記憶するデータ記憶手段と、（C）前記計測手段により得られた測定値と、前記データ記憶手段に記憶された前記数式および前記所定のデータとをもとに、最適薬液条件を算出する演算手段と、（D）前記最適薬液条件にて洗浄が行われるように、薬液の所定成分の補充を行う薬液補充手段とを備えたことを特徴とする半導体基板の洗浄装置、が提供される。

【0020】この洗浄装置は、薬液の性状を制御するための数式等を記憶するデータ記憶手段を備えており、この数式等に基づいて最適薬液条件、すなわち所望の洗浄効率の得られる条件にて洗浄が行われるように、薬液の所定成分の補充が行われる。このため、上述した本発明の半導体基板の洗浄方法を好適に実現することができ、金属酸化膜の溶解や損傷、あるいは薬液の疲労を回避し

つつ効率的な洗浄を行うことができる。

【0021】ここで、薬液の性状を制御するための数式とは、金属酸化膜の溶解量や損傷度、薬液の組成の経時変化を表す数式等をいい、薬液に含まれる所定成分の濃度または薬液に含まれる化学種の濃度、活量もしくは活量に係る物理量を変数として含むものをいう。また、「薬液の所定成分の補充」とは、洗浄途中における薬液の補充のみならず、初期の薬液の仕込みも含むものである。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明は、表面に金属酸化膜が設けられた半導体基板の洗浄方法に関するものである。金属酸化膜とは、シリコン酸化膜や強誘電体膜等をいう。これらの膜を備えた基板の洗浄においては、反応解析に基づいた厳密な薬液管理が必要となる。特に強誘電体膜を備えた半導体基板の洗浄にあつては、強誘電体膜の溶解や変質を防止する必要があることから、より厳密な薬液管理が必須となる。

【0023】本発明においては、半導体基板の種類は特に限定されず、シリコン基板の他、SOI基板やIII-V族半導体材料からなる基板等を用いることもできる。

【0024】本発明は、所定の数式を用いて薬液に係る変数を制御し、これにより金属酸化膜が溶解する量、損傷度、薬液組成の経時変化、あるいは化学反応の進行を一定範囲内に制御するものである。薬液に係る変数とは、薬液の性状等を表す変数をいい、薬液に係る所定の変数をいい、たとえば、①薬液の組成または濃度、②薬液に含まれる所定成分の濃度または薬液に含まれる化学種の濃度、活量もしくは活量に係る物理量、薬液のpH値等が挙げられる。所定の数式は、実験あるいは化学的解析により求めることができる。洗浄対象が強誘電体膜を含む場合は、pH等を変数として用いることが好ましい。

【0025】本発明における強誘電体膜は、たとえば容量素子の容量絶縁膜として用いられる。強誘電体とは、自発分極を有し、それが電界により反転できる性質を持つ材料をいう。代表的にはペロブスカイト構造を有する金属酸化物を挙げることができる。

【0026】本発明における強誘電体膜とは、たとえば比誘電率10以上の金属酸化膜をいう。このうち、ストロンチウム、チタン、バリウム、ジルコニウム、鉛、ビスマス、タンタルから選ばれる少なくとも一種を含む酸化物であることが好ましい。具体的には、BST ($\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$)、PZT ($\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{TiO}_3$)、PLZT ($\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$)、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ などのペロブスカイト系材料からなる膜であることが好ましい（ここで上記化合物いずれについても、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 < y < 1$ である。）。また、 Ta_2O_5 などを用いることもできる。このような材料を選択した場合、本発明の効果はより顕著に発揮される。すなわち、

これらの材料を容量素子に適用した場合、大きな蓄積容量が得られる一方で、強誘電体膜の膜減り・特性劣化を抑えつつエッチング残渣を除去することが困難であるという課題を有していた。本発明の方法では、かかる課題が解決されるので、上記材料の優れた特性を十分に活かすことができる。

【0027】本発明において強誘電体膜の成膜方法は特に限定されない。たとえばPZT膜の場合、ゾルゲル法、スパッタ法、CVD法等の公知の方法により成膜することができる。

【0028】本発明の洗浄方法は、強誘電体膜を備えた基板を洗浄対象とした場合に顕著な効果を発揮し、特にドライエッチングによりパターンニングされた強誘電体膜を備えた基板を洗浄対象とした場合により顕著な効果を発揮する。強誘電体膜を備えた基板を洗浄対象とする場合、薬液としてアルカリ性洗浄液を用いることが好ましい。強誘電体膜に付着したエッチング残渣は、アルカリ性洗浄液を用いて洗浄することにより効果的に除去される。ところが、アルカリ性洗浄液を用いた洗浄では、エッチング残渣の溶解やリフトオフ効果による洗浄作用ではなく、主として、エッチング残渣の強誘電体膜等に対する付着力やエッチング残渣同士の付着力を有効に低下させるといった洗浄作用により洗浄が行われる。このような作用に基づく洗浄は、より厳密な薬液管理が必要であり、薬液と洗浄対象物との反応解析に基づいて薬液の制御を行う本発明の効果がより顕著に発揮される。

【0029】本発明におけるアルカリ性洗浄液はアルカリ性のものであればよいが、好ましくは8以上、さらに好ましくは9以上とすることにより、強誘電体膜の膜減りを防止しつつエッチング残渣をより一層効果的に除去することができる。また、pHを13以下、より好ましくは12以下とすることにより、半導体基板上に形成されたシリコン酸化膜表面等の溶解や表面の荒れを抑えることができる。

【0030】本発明におけるアルカリ性洗浄液は、強誘電体膜の組成成分の酸化還元電位よりも低い酸化還元電位を有することが好ましく、負の酸化還元電位を有することがより好ましい。強誘電体膜の組成成分の酸化還元電位よりも高い酸化還元電位を有するものは、強誘電体膜の表面近傍に存在する酸化状態の不完全な組成成分を酸化する作用を有するため、強誘電体膜表面を変質させ、その特性を劣化させることがある。たとえばAPM（アンモニア過酸化水素水）の酸化還元電位は、正の値であつて強誘電体膜として使用される金属酸化物の酸化還元電位よりも高い値を示す。このため強誘電体膜の表面を変質し特性を損なうことがある。

【0031】上記と同様の理由により、本発明におけるアルカリ性洗浄液は、酸化剤や還元剤を含まないことが好ましい。特に、強誘電体膜に対して酸化剤としても還元剤としても作用しうる過酸化水素を併用すると、過酸

化水素が強誘電体膜と反応し自己分解を生じるほか、強誘電体膜に含まれる特定の元素（たとえばTi等）と錯体を形成し、表面の組成ずれを起こすため、併用を避けることが好ましい。

【0032】本発明におけるアルカリ性洗浄液として、たとえば、アンモニア水、アミン類、アンモニウム塩などを含む洗浄液が用いられる。これらのうち、いずれを選択した場合でもアルカリ性であることに起因する静電反発作用が得られ、エッチング残渣を除去することができる。しかしながら、上記のうち特定の種類のものを選択することにより、さらに多くの利点を得ることができる。たとえば、アンモニア、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）、および水酸化トリメチル（２-ヒドロキシ）エチルアンモニウムからなる群から選ばれる一または二以上の成分を含有することが好ましい。このような成分を含有する洗浄液を用いれば、強誘電体膜の膜減りを防止しつつエッチング残渣をより一層効果的に除去することができる。また洗浄液の残存も少なく、強誘電体膜に吸着して特性に悪影響を与えることが少ない。また洗浄後のすすぎ工程を簡略化できるという利点も得られる。このうちアンモニア水が特に好ましい。洗浄液の残存を特に低減することができ、洗浄後のすすぎ工程を著しく簡略化できる。また洗浄液の濃度等の管理が容易であり、洗浄液組成の変動による処理のばらつきを低減できる。

【0033】本発明におけるアルカリ性洗浄液として、電解カソード水を含む溶液を用いることもできる。電解カソード水とは、たとえば純水やアンモニウムイオンを含む水を電気分解した際に、陰極側に生成される液のことをいう。電解カソード水は陰極で発生する活性水素により高い還元性を有するため、強誘電体膜表面の変質をもたらすことなく強誘電体膜やエッチング残渣の表面電位をともに負に帯電することができる。これによりエッチング残渣を効果的に除去することができる。

【0034】また電解カソード水は、アンモニア水等と比較してシリコン酸化膜等に対するエッチング作用が小さいため、シリコン酸化膜の溶解や表面の変性を極力避ける必要がある場合は、電解カソード水を使用することが望ましい。たとえば容量素子の製造工程においては、強誘電体膜やこれを挟む電極の形成後の洗浄において、シリコン酸化膜（層間絶縁膜）が露出した状態で洗浄が行われることが多い。このシリコン酸化膜の溶解等を特に抑えたい場合には、電解カソード水を使用することが望ましい。DRAM等の製造においては、層間絶縁膜としてSOG（SpinOnGlass）膜やHSQ（HydrogenSilicsequioxane）膜等の低誘電率膜がしばしば利用される。このSOG膜やHSQ膜は、誘電率が低いために配線間容量を低減できるという利点があるが、薬液に対する耐性が低いという問題を併せ持っている。このためSOG膜等を層間絶縁膜として用いた場合、洗浄液によりSO

G膜等の表面がエッチングされたり表面が変成して誘電率が上昇する等の問題が生じることがある。したがってこのような場合は、電解カソード水を使用することが望ましい。

【0035】電解カソード水を得るための生成装置として二槽式電気分解方式の装置が一般的に使用される（1985年発行の電気化学便覧第4版のp. 277等）。電解カソード水の原水、すなわち純水またはアンモニウムイオンを少量（0.5重量%以下）含む水は各電解槽に送られ、そこで直流電圧を印加することで電気分解される。陰極側から得られる電解カソード水は、陰極で発生する活性水素により高い還元性を有するため、強誘電体膜やSOG膜等に悪影響を与えることなくエッチング残渣を効果的に除去することができる。

【0036】本発明におけるアルカリ性洗浄液として、キレート化剤を含むものを用いることができる。キレート化剤とは、金属や金属酸化物、特にエッチング残渣に対してキレート錯体を形成する能力を有する化合物をいう。具体的には、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）、トランス-1,2-シクロヘキサジアミン四酢酸（CyDTA）、ニトリロトリ酢酸（NTA）、ジエチレントリアミンペンタ酢酸（DTPA）、N-（2-ヒドロキシエチル）エチレンジアミン-N, N', N'-トリ酢酸（EDTA-OH）等の化合物、またはこれらの塩が挙げられる。塩を用いる場合は、半導体装置の特性に悪影響を及ぼさない塩が好ましく、特にアンモニウム塩のように金属を含まない塩が好ましい。キレート化剤の含有率は、アルカリ性洗浄液に対して好ましくは1~10,000ppm、より好ましくは10~1,000ppmとする。この濃度が薄すぎると充分なキレート効果が得られず、逆に濃すぎると基板表面に有機物が残存して半導体素子の性能を劣化させる要因になったり、廃液の処理に費用がかかる。このようなキレート化剤を用いれば、エッチング残渣の除去効果が高まるばかりでなく、いったん除去したエッチング残渣の再付着を効果的に防止することができる。

【0037】本発明の洗浄を行う際、超音波を印加してもよい。このようにすることによって洗浄効果を一層高めることができることがある。この場合、超音波の周波数は800kHz以上とすることが好ましい。800kHz未満であると、ウエハにダメージを与えることがあり、また、超音波による洗浄作用が十分に得られない場合がある。

【0038】本発明における洗浄において、洗浄方法としては種々のものを適用することができる。たとえば浸漬法、スプレー法、ロール塗布法、スピンコート法または他の機械的方法を用いることができる。

【0039】次に、本発明の好ましい実施形態として、半導体基板上に成膜した強誘電体膜をドライエッチングによりパターニングした後の洗浄を例に挙げて説明す

る。

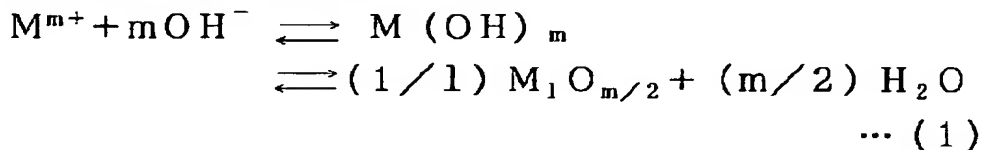
【0040】（第一の実施形態）本発明者らは、洗浄の際に生じる強誘電体膜の特性劣化が、薬液による当該強誘電体膜の溶解に大きく係わることを見出し、さらに、この溶解反応が薬液のpH（または水素イオン濃度または水酸化物イオン濃度）に依存することを見出した。かかる知見を踏まえ、洗浄に関わる溶解反応を化学平衡解析、化学反応速度解析、その他の化学反応の解析手法により、当該解析結果と実験的に得られた結果と照合することで、酸化物の溶解量を算出する溶解量算出式を導出した。当該溶解量計算式を金属酸化膜の洗浄における薬液条件の設定に用いることにより、強誘電体膜の特性を劣化させずに効果的な洗浄を行うことができる。

【0041】まず、本実施形態において洗浄条件の設定に用いる溶解量計算式について説明する。

【0042】溶解度積（ K_s ）は、溶液中での難溶性塩の溶解度を示す尺度として用いることができるが、金属酸化物（ M_1O_m ）においては、その水和物とも考えられる金属水酸化物（ $M(OH)_m$ 、 $m=1, 2, \dots$ ）

の溶解度積を調べることにより、その溶解度を推定する

* 20



$$K_s = [M^{m+}] [OH^-]^m \quad \dots (2)$$

$$\begin{aligned} -RT \ln K &= \Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \\ K_w &= [H^+] [OH^-] \end{aligned} \quad \dots (3)$$

$$pH = -\log [H^+] \quad \dots (4)$$

$$[M^{m+}] = K_s / (K_w \cdot 10^{(pH)})^m \quad \dots (5)$$

【0044】一方、化学反応の反応速度（ r_v ）は、一般に反応系内の物質濃度に依存し、実験的には反応種の濃度（ $[X]$ 、 $[Y]$ 、 \dots ）と反応速度定数（ k ）の積で式（6）に表される。前記溶解反応において、正反応のみを考慮すれば、溶解量（ w ）は溶解速度（ r ）と時間（ t ）の積で式（7）に与えられる。この場合、飽和溶解量は、平衡到達までに要する反応時間での溶解速度（ r ）の積分値で近似される。この積分で得られた飽

* ことができる。なお、複酸化物については、金属の酸化状態に応じてそれぞれの水酸化物の溶解度積を考慮することが必要となる。式（1）は、金属水酸化物の溶解反応における化学平衡関係を表す。式（2）は、その溶解度積（ K_s ）であり、塩を構成する金属イオン（ M^{m+} ）と水酸化物イオン（ OH^- ）の濃度の積で与えられる。さらに、前記溶解度積（ K_s ）は、式（3）および式（4）で与えられる水の解離定数（ K_w ）とpHを代入することにより式（5）に変形できる。なお、 K_w は温度により決まる定数（平衡定数）であり、標準エンタルピー変化（ ΔH^0 ）、標準エントロピー変化（ ΔS^0 ）、絶対温度（ T ）から求めることができる。式（5）は、金属水酸化物が溶解して生ずる金属イオンの飽和濃度を表し、すなわち、金属水酸化物の飽和溶解量と見なすことができる。図1に、式（5）に基づき得られる塩基性酸化物の飽和溶解量と溶液のpHの関係を示す。一般に、酸化物の溶解量は、溶液のpHに強く依存する。

【0043】

【数1】

和溶解量と式（5）で表される飽和溶解量を比較することにより、式（8）のように溶解量計算式（ w_1 ）が導かれる。式（8）において、pHは変数であり、 α 、 β は被洗浄物、薬液成分、温度等の条件によって決まる定数である。

【0045】

【数2】

$$r_v = k [X]^x [Y]^y \dots \quad (x, y = 1, 2, \dots) \quad \dots (6)$$

$$w = r \cdot t = k [X]^x [Y]^y \dots \cdot t \quad \dots (7)$$

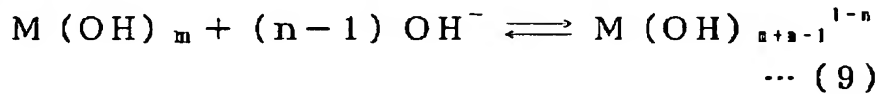
$$W_1 = \alpha \cdot (K_w \cdot 10^{(p_h)})^{-\beta} \cdot t \quad (\alpha, \beta \text{は定数}) \quad \dots (8)$$

【0046】以上は、特に金属水酸化物の化学平衡が式(1)により表される場合についての説明であるが、金属水酸化物の種類によっては、式(9)の化学平衡に表される反応が生じ、ヒドロキシ錯体 $(M(OH)_{(m+n-1)}^{1-n})$ が生成する場合がある。この場合、溶液中に存在するヒドロキシ錯体の濃度 $([M(OH)_{(m+n-1)}^{1-n}])$ は式(10)で与えられる。 K_{sn} は、当該平衡における平衡定数である。したがって、溶液中の

10 * ヒドロキシ錯体の総濃度 $(\Sigma [M(OH)_{(m+n-1)}^{1-n}])$ は式(11)のようになり、当該溶解反応における金属水酸化物の溶解量が与えられる。式(8)と同様に、溶解量計算式(W_n)を式(12)に定める。なお、式(12)において、 $n=1$ は式(8)に相当する。

【0047】

* 【数3】



$$[M(OH)_{m+n-1}^{1-n}] = K_{sn} [(OH)^-]^{1-n} \quad \dots (10)$$

$$\Sigma [M(OH)_{m+n-1}^{1-n}] = \Sigma K_{sn} [(OH)^-]^{1-n} \quad \dots (11)$$

$$W_n = \Sigma \alpha_n \cdot (K_w \cdot 10^{(p_h)})^{-\beta n} \cdot t \quad (\alpha, \beta \text{は定数}) \quad \dots (12)$$

【0048】次に、上記数式を用いた薬液条件および薬液補充量の確定方法について説明する。

【0049】上記薬液条件の設定において、特に重要とされるのは薬液のpH条件である。このpH条件は、金属酸化膜の特性に劣化が生じないための許容溶解量を予め設定することにより、前記溶解量計算式を用いて算出される。図2(a)、図2(b)は、それぞれ式(8)、式(12)の溶解量計算式を用いて得られる強誘電体膜の溶解量(W)と薬液のpHの関係図である。図2(a)、図2(b)において、 W^* は強誘電体膜の許容溶解量である。当該pH条件の算出に式(8)を用いた場合には、薬液のpH条件を W^* に対応するpH(図2(a)中の pH^*)よりも大きくすることで、薄膜の劣化を抑えることができる。同様に、当該算出に式(12)を用いた場合には、薬液のpH条件を $pH_{min}^* \leq pH \leq pH_{max}^*$ の範囲に設定することで薄膜の劣化を抑えることができる。

【0050】次に、 $pH_{min}^* \leq pH \leq pH_{max}^*$ に設定した場合について、薬液補充量の確定方法について説明する。この方法は、薬液の過剰量または不足量を薬液に係る一または二以上の変数を用いて表現した数式を求め、

30 洗浄に際し、金属酸化膜の溶解する量または損傷度が所定の範囲内に収まるように、前記数式に基づいて前記変数を制御するものである。

【0051】まず、設定されたpH条件に対応する薬液の濃度範囲を、化学平衡解析により求める。例えば、薬液が、成分A、成分Bの複数成分からなる混合液の場合には、図3の成分A、成分Bの濃度(C_A 、 C_B)関係図において、当該薬液濃度範囲は斜線部分で示される。さらに、薬液の管理、制御等の実用上の問題から、各成分の適正濃度範囲($C_{Amin} \leq C_A \leq C_{Amax}$ 、 $C_{Bmin} \leq C_B \leq C_{Bmax}$)が設定される場合には、薬液濃度範囲は斜線部分の太線内に定まる。

40 【0052】図4は、設定された薬液濃度範囲における、各成分の過剰(不足)濃度(C_A^E 、 C_B^E)とpH変動のダイアグラムを表す。予め前記数式および前記解析を用いて、各成分の過剰(不足)濃度に対するpH変動の関係を求めておくことにより、当該薬液濃度を維持するために適した各成分の補充量を予測することができる。一般に、所定濃度(C^*)に設定された薬液に対する成分Xの添加量(V_X)は過剰(不足)濃度(C_X^E)を用いて式(13)に表される。この式を用いて薬液の

補充を行うことにより、薬液のpHが適正範囲内に収まり、金属酸化膜の溶解量は前述の許容溶解量以下となる。

*【0053】

【数4】

$$V_x = \frac{C^* - C_x^E - (C^* + C_x^E)}{C_x} \times V \quad \dots (13)$$

C*：所定濃度

 C_x^E ：過剰（不足）濃度 C_x ：補充薬液濃度 V_x ：補充薬液量

V：薬液量

【0054】上記薬液条件および最適薬液補充量の設定に用いられる全ての値およびデータは、設定値としてデータ処理部に記憶され、当該データ処理部により薬液条件および薬液補充量の設定は行われる。

【0055】次に、上記実施形態に示した洗浄方法に好適に用いることのできる洗浄装置の一例について図5を参照して説明する。

【0056】図5の洗浄装置は、下記（A）～（D）を備えている。

（A）薬液に含まれる所定成分の濃度または薬液に含まれる化学種の濃度、活量もしくは活量に係る物理量を間欠的にあるいは連続的に計測する計測手段

（B）薬液の性状を制御するための数式および薬液に係る所定のデータを記憶するデータ記憶手段

（C）前記計測手段により得られた測定値と、前記データ記憶手段に記憶された前記数式および前記所定のデータとをともに、最適薬液条件を算出する演算手段と、

（D）前記最適薬液条件にて洗浄が行われるように、薬液の所定成分の補充を行う薬液補充手段

【0057】図5に示された濃度分析計13、pH分析計14は、（A）の計測手段に該当する。また、この装置は不図示のデータ処理部を備えており、これは上記

（B）および（C）を含んでいる。また、送液ポンプ7、送液ポンプ8、開閉弁5、開閉弁6が（D）の薬液補充手段に該当する。

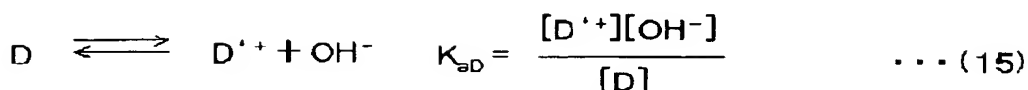
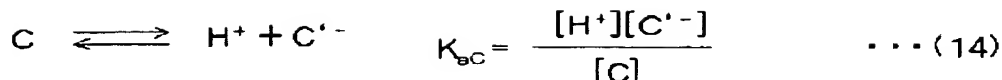
【0058】貯留槽3および貯留槽4に貯留された薬液は、送液ポンプ7、送液ポンプ8、開閉弁5、開閉弁6を介して送液され、洗浄液1として洗浄槽16に貯留さ

れる。洗浄槽16への薬液供給量の制御は、データ処理部（不図示）に予め記憶された薬液条件、および濃度分析計13、pH分析計14、温度分析計15により随時モニターされる洗浄液1の状態をもとに、送液ポンプ7、送液ポンプ8、開閉弁5、開閉弁6が当該データ処理部に制御されることによって行われる。洗浄液1は、ヒーター10により加熱され、貯留槽16で表面に金属酸化膜が形成されたウエハ2の洗浄が行われる。オーバーフロー槽9内に溢れた洗浄液は、送液ポンプ11によりフィルター12を介して貯留槽16へ送液され、再びウエハ2の洗浄に用いられる。

【0059】（第二の実施の形態）洗浄の際に強誘電体膜の特性が劣化する原因として、薬液の疲労が挙げられる。ここで、薬液の疲労とは、強誘電体膜と薬液間の化学反応に由来する薬液成分の濃度変化、薬液自身の揮発や分解等による濃度変化を言う。このような濃度変化は、洗浄対象物の処理量や処理時間に伴い経時的に生じるものであり、薬液の疲労によって薬液濃度が所定の条件範囲から外れるような場合には、洗浄性能の低下、強誘電体膜の損傷を引き起こす原因となる。例えば薬液が酸成分C、アルカリ成分Dの複数成分からなる混合液の場合、酸成分C、アルカリ成分Dに対してそれぞれ式（14）、式（15）のような解離平衡が独立に存在する。さらに、それぞれの解離成分における化学平衡から式（16）に表される濃度バランスが成り立つ。

【0060】

【数5】



$$\frac{K_{aC} \cdot K_{aD}}{K_w} = \frac{[C'^-][D'^+]}{[C][D]} \quad \dots (16)$$

【0061】したがって、洗浄の際に何れかの成分の濃度が増減した場合、全ての成分の濃度に影響が生じることになり薬液組成が変化する。本実施例では予め薬液成分の濃度変化に対し化学平衡解析、化学反応速度解析、その他の化学反応の解析手法により得られる当該解析結果と実験的に得られた結果と照合することで、薬液の疲労を予測判断する数式を導出し、当該数式を金属酸化膜の洗浄における薬液条件の設定および薬液補充および薬液管理に用いることにより、強誘電体膜の特性を劣化させずに効果的な洗浄を行うことができる。

【0062】以下、本実施形態において薬液条件の設定および薬液補充および薬液管理に用いる薬液の疲労を予測判断する数式について説明する。

【0063】薬液中の任意の成分Xに対する初期濃度を

$$C_X = C_{X0} - f(t) \quad \dots (17)$$

C_{X0} : 成分Xの初期濃度

C_X : 洗浄時間tにおける成分Xの濃度

$$f(t) = \gamma \cdot t^\tau \quad \gamma, \tau: \text{定数 (但し } 0 < \tau < 1) \quad \dots (18)$$

【0065】上記薬液の疲労を予測判断することが出来る数式を用いた薬液条件の設定および薬液補充および薬液管理に用いる全ての値およびデータは、設定値としてデータ処理部に記憶され、当該データ処理部により薬液補充および薬液管理の設定は行われる。

【0066】

【実施例】（実施例1）以下、本発明の一実施例を図面にしたがって説明する。図5において、洗浄液1はアンモニア水であり、貯留槽3には市販の電子工業用アンモニア水（29重量%）が、貯留槽4には超純水がそれぞれ貯留されている。ウエハ2は、6インチシリコンウエハの片面にPZT膜が300nmの膜厚で成膜したものである。液温が25℃において、PZT膜の許容溶解量を膜厚の0.01%以下とした場合、前記溶解量計算式を用いて算出されたpH条件は10以上であった。図6には、当該pH範囲（pH10）および当該pH範囲外（pH6）でPZT膜を洗浄し、薬液による金属酸化膜の浸食の度合いを知る目安として、洗浄液1中への金属酸化膜の溶解量を分析した結果を、膜厚減少量（%）と

* CX0とすれば、洗浄時間tにおける成分Xの濃度CXは式(17)に表される。式(17)中のf(t)は、洗浄時間tを変数に含む成分Xの減少量を表す関数である。実験的には多くの場合、f(t)は(式)18で近似することができる。γ、τは洗浄条件（被洗浄物、共存薬液、温度、洗浄処理量、洗浄装置等）により決まる定数である。したがって、前記式(17)、式(18)を用いることにより各薬液成分の経時的な濃度変化を求めることができ、さらに、前記式(14)、式(15)、式(16)により得られる濃度バランスの関係から薬液組成の変化に伴う薬液の疲労を予測判断することが出来る。

【0064】

* 【数6】

洗浄時間（分）の関係として示す。当該pH範囲に調整された洗浄液を用いた場合には、洗浄時間60分においても0.01%以上の膜厚減少は見られなかった。なお、本実施例では、前述の式(8)の溶解量計算式を薬液条件の設定に用い、当該溶解量計算式の設定値は、それぞれ $\alpha = 10^{-7.5}$ 、 $\beta = 1$ 、 $K_w = 10^{-14}$ とした。

【0067】（実施例2）本実施例で用いる洗浄装置の概略構造を図7に示す。表面に金属酸化膜が形成されたウエハ2はウエハ支持台18に設置される。ウエハ支持台17は、ウエハ2との接触部を減圧する機能を有しており、当該接触部が密着することにより、ウエハ2は当該支持台に固定される。また、当該支持台は、回転数を任意に変えることのできる回転機能を有しており、ウエハを当該支持台に固定したまま回転させることができる。貯留槽19、貯留槽20、貯留槽21には薬液が貯留されており、それぞれの薬液は、開閉弁23、開閉弁24、開閉弁25を介して貯留槽22に送液され混合される。なお、データ処理部（不図示）によって、開閉弁23、開閉弁24、開閉弁25は制御され、それぞれの

薬液は所定の混合比に混合される。貯留槽22に貯留された当該混合液は、pH分析計28、濃度分析計29によってモニターされ、送液ポンプ26およびノズル31を介してウエハ2に噴霧される。貯留槽33には別の薬液が貯留され、pH分析計30によってモニターされ、送液ポンプ27およびノズル32を介してウエハ2に噴霧される。膜厚分析計33によって、ウエハ2の表面に形成された金属酸化膜の膜厚が随時モニターされる。ノズル31、ノズル32からのそれぞれの薬液の噴霧量および噴霧時間は、データ処理部（不図示）により制御される送液ポンプ26、送液ポンプ27によって制御される。

【0068】この装置を用いた洗浄方法の一例を以下、図面にしたがって説明する。

【0069】図7において、貯留槽18には市販の電子工業用アンモニア水（29重量%）が、貯留槽19には市販の電子工業用過酸化水素水（30重量%）が、貯留槽20には超純水がそれぞれ貯留されており、これらの混合液が金属酸化膜の洗浄に用いられる。ウエハ2は、6インチシリコンウエハの両面にSiO₂膜が100nmの膜厚で形成したものである。液温を65℃とし、

$[\text{NH}_3] = 0.06 \sim 1.2 \text{ M}$ 、 $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.6 \text{ M}$ の濃度範囲において、強誘電体膜の洗浄を行った。洗浄時間10分における膜の許容溶解量を $1 \pm 0.1 \text{ nm}$ とした場合、前記溶解量計算式を用いて得られる薬液の水酸化物イオン濃度範囲は、 $[\text{OH}^-] = 3.7 \sim 4.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ であった。図8には、当該薬液濃度範囲である $[\text{NH}_3] = 0.6 \text{ M}$ 、 $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.6 \text{ M}$ 、 $[\text{OH}^-] = 4.3 \times 10^{-4} \text{ M}$ の条件で洗浄を行った場合の、膜厚減少量（nm）と洗浄時間（分）の関係を、当該薬液濃度範囲外（ $[\text{NH}_3] = 0.06 \text{ M}$ 、 $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.6 \text{ M}$ 、 $[\text{OH}^-] = 1.1 \times 10^{-4} \text{ M}$ 、および $[\text{NH}_3] = 1.2 \text{ M}$ 、 $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.6 \text{ M}$ 、 $[\text{OH}^-] = 6.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ）の場合と比較して示す。当該薬液濃度範囲に調整された洗浄液を用いた場合には、洗浄時間10分において、膜厚減少量が $1 \pm 0.1 \text{ nm}$ の範囲に制御された。なお、本実施例では、式（7）の溶解量計算式を薬液条件の設定に用い、反応に係わる化学種XをOH⁻とした。計算ではOH⁻濃度の代わりにOH⁻の活量を用い、反応速度定数を $k = 295 \text{ (nm} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$ とした。本実施例によれば、前期実施の形態における酸化膜の洗浄方法および洗浄装置に加えて、次の効果を得ることができる。すなわち、ウエハ毎に新しい薬液が用いられるため、洗浄処理量の増加に伴う薬液の性能劣化や薬液に蓄積する不純物によるウエハの再汚染が起こらないという効果がある。また、洗浄に用いる薬液量が少量ですむため、薬液使用量や薬液廃棄量が低減できるという効果もある。

【0070】（実施例3）図5において、洗浄液1はアンモニアと過酸化水素の混合液であり、貯留槽3には市

販の電子工業用アンモニア水（29重量%）が、貯留槽4には市販の電子工業用過酸化水素水（30重量%）が、別の貯留槽（不図示）には超純水がそれぞれ貯留されている。ウエハ2は、6インチシリコンウエハの片面にPt膜を200nmの膜厚で成膜し、さらにPt膜の上部に直径120mmのPZT膜を300nmの膜厚で成膜したものである。液温が65℃において、各薬液の初期濃度をそれぞれアンモニア0.6M、過酸化水素1.6Mとした場合、ウエハ2の洗浄に伴う過酸化水素濃度の変化は式（17）を用いると図9に示す曲線1となった。なお、式（17）における成分の減少量を表す関数 $f(t)$ として式（18）を用い、当該式の設定値をそれぞれ $\gamma = 0.04$ 、 $\tau = 0.8$ とした。さらに、図9には実際に上記薬液条件にてウエハ2の洗浄を行ったときの過酸化水素の濃度変化と、当該数式に基づき適宜薬液の補充を行ったときの過酸化水素の濃度変化をそれぞれプロットした。当該数式に基づき適宜薬液を補充を行った場合には洗浄時間60分においても過酸化水素濃度をほぼ初期濃度に維持することができた。

【0071】（実施例4）図5において、洗浄液1はアンモニアと過酸化水素の混合液であり、貯留槽3には市販の電子工業用アンモニア水（29重量%）が、貯留槽4には市販の電子工業用過酸化水素水（30重量%）が、別の貯留槽（不図示）には超純水がそれぞれ貯留されている。ウエハ2は、6インチシリコンウエハの両面にSiO₂膜を100nmの膜厚で形成したものである。液温が65℃において、各薬液の初期濃度をそれぞれアンモニア0.6M、過酸化水素1.6Mとした場合、ウエハ2の洗浄に伴うアンモニア濃度の変化は式（17）を用いると図10に示す曲線2となった。なお、式（17）における成分の減少量を表す関数 $f(t)$ として式（18）を用い、当該式の設定値をそれぞれ $\gamma = 0.16$ 、 $\tau = 0.2$ とした。さらに、図10には実際に上記薬液条件にてウエハ2の洗浄を行ったときのアンモニアの濃度変化と、当該数式に基づき適宜薬液の補充を行ったときのアンモニアの濃度変化をそれぞれプロットした。当該数式に基づき適宜薬液を補充を行った場合には洗浄時間180分においてもアンモニア濃度をほぼ初期濃度に維持することができた。

【0072】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば所定の数式を用いて薬液の性状の制御が行われるため、処理対象物に応じた最適な薬液条件の設定、維持、管理が行われ、被洗浄物の特性を劣化させずに効果的な洗浄を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】薬液のpHと飽和溶解量との関係を示す図である。

【図2】薬液の最適pHを決定する方法を説明するための図である。

【図3】設定されたpH条件に対応する薬液の濃度範囲を示す図である。

【図4】薬液の各成分の濃度の過剰（不足）濃度とpH変動のダイアグラムである。

【図5】本発明の洗浄装置の概略構造を示す図である。

【図6】洗浄時間と強誘電体膜の膜厚減少量の関係を示す図である。

【図7】本発明の洗浄装置の概略構造を示す図である。

【図8】洗浄時間と強誘電体膜の膜厚減少量の関係を示す図である。

【図9】洗浄時間と過酸化水素の濃度変化の関係を示す図である。

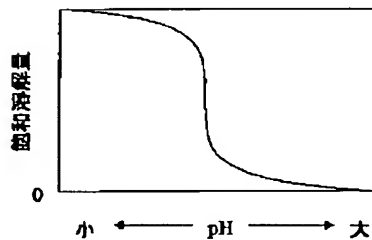
【図10】洗浄時間とアンモニアの濃度変化の関係を示す図である。

【図11】強誘電体膜が設けられた半導体基板の従来の洗浄方法を示す図である。

【符号の説明】

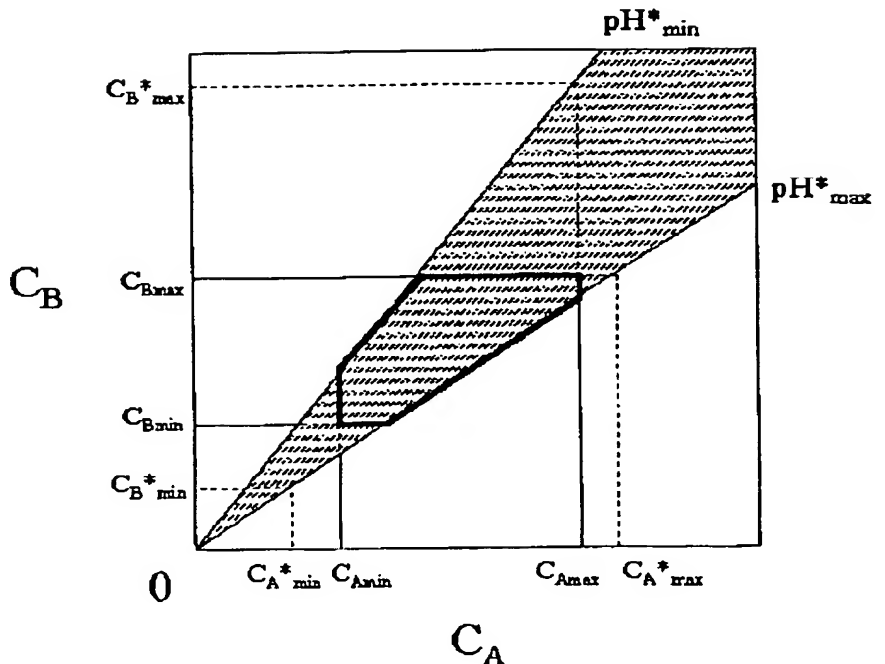
- 1 洗浄液
- 2 ウエハ
- 3 貯留槽
- 4 貯留槽
- 5 開閉バルブ
- 6 開閉バルブ
- 7 送液ポンプ
- 8 送液ポンプ
- 9 オーバーフロー槽
- 10 ヒーター

【図1】

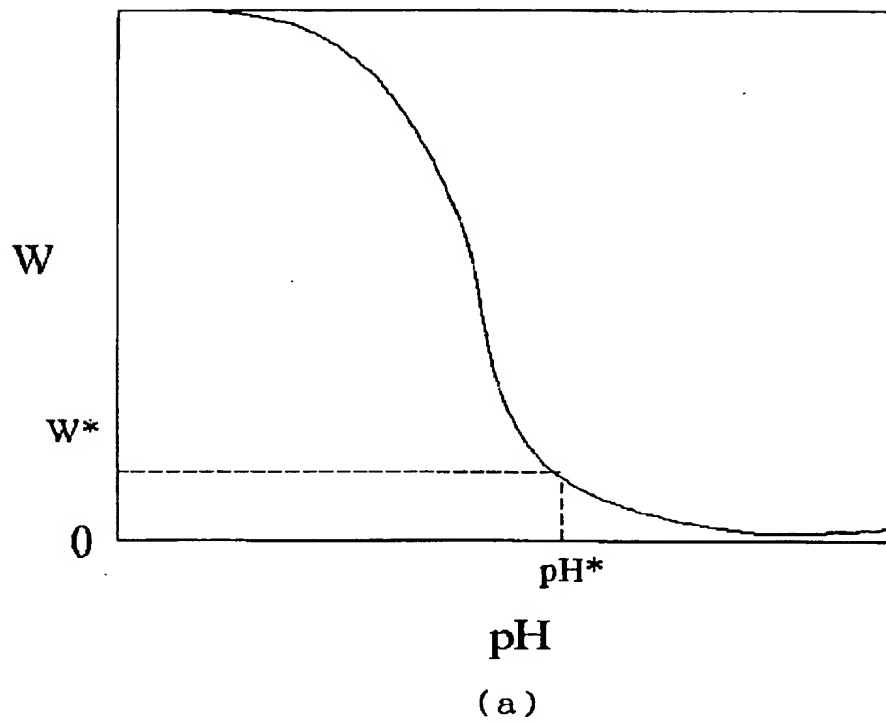


- 11 送液ポンプ
- 12 フィルター
- 13 濃度分析計
- 14 pH分析計
- 15 温度分析計
- 16 洗浄槽
- 17 排水口
- 18 ウエハ支持台
- 19 貯留槽
- 20 貯留槽
- 21 貯留槽
- 22 貯留槽
- 23 開閉バルブ
- 24 開閉バルブ
- 25 開閉バルブ
- 26 送液ポンプ
- 27 送液ポンプ
- 28 pH分析計
- 29 温度分析計
- 30 pH分析計
- 31 ノズル
- 32 ノズル
- 33 貯留槽
- 34 ウエハ
- 35 容量素子用電極または容量絶縁膜
- 36 マスク
- 37 エッチング残渣

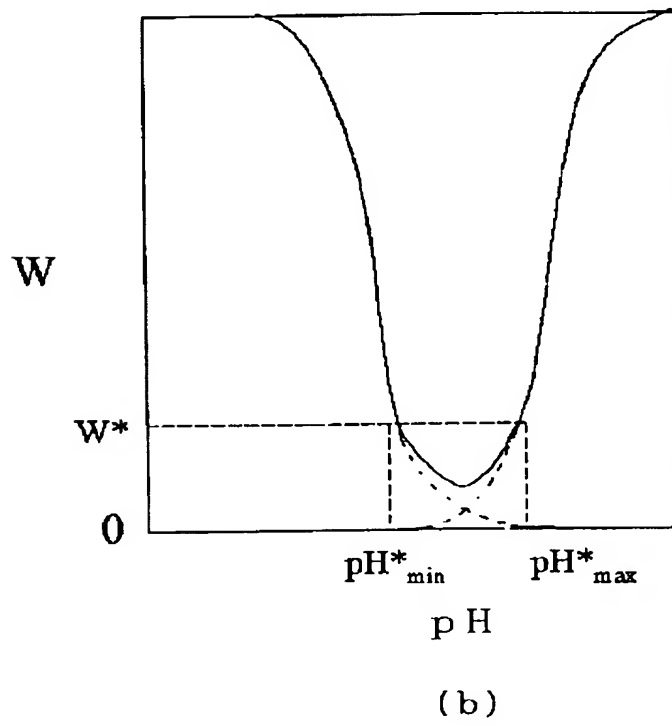
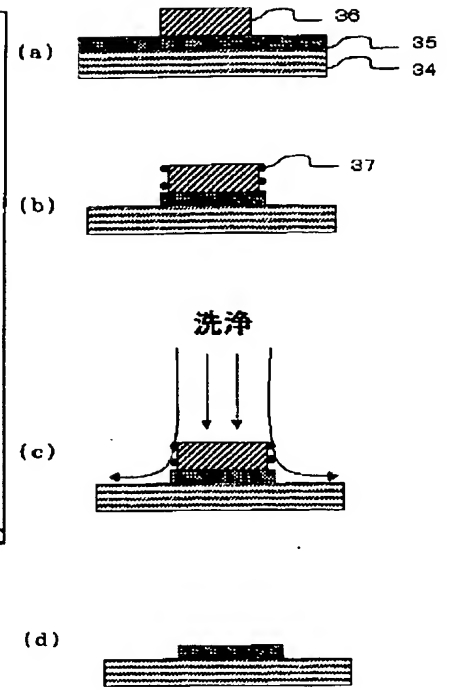
【図3】



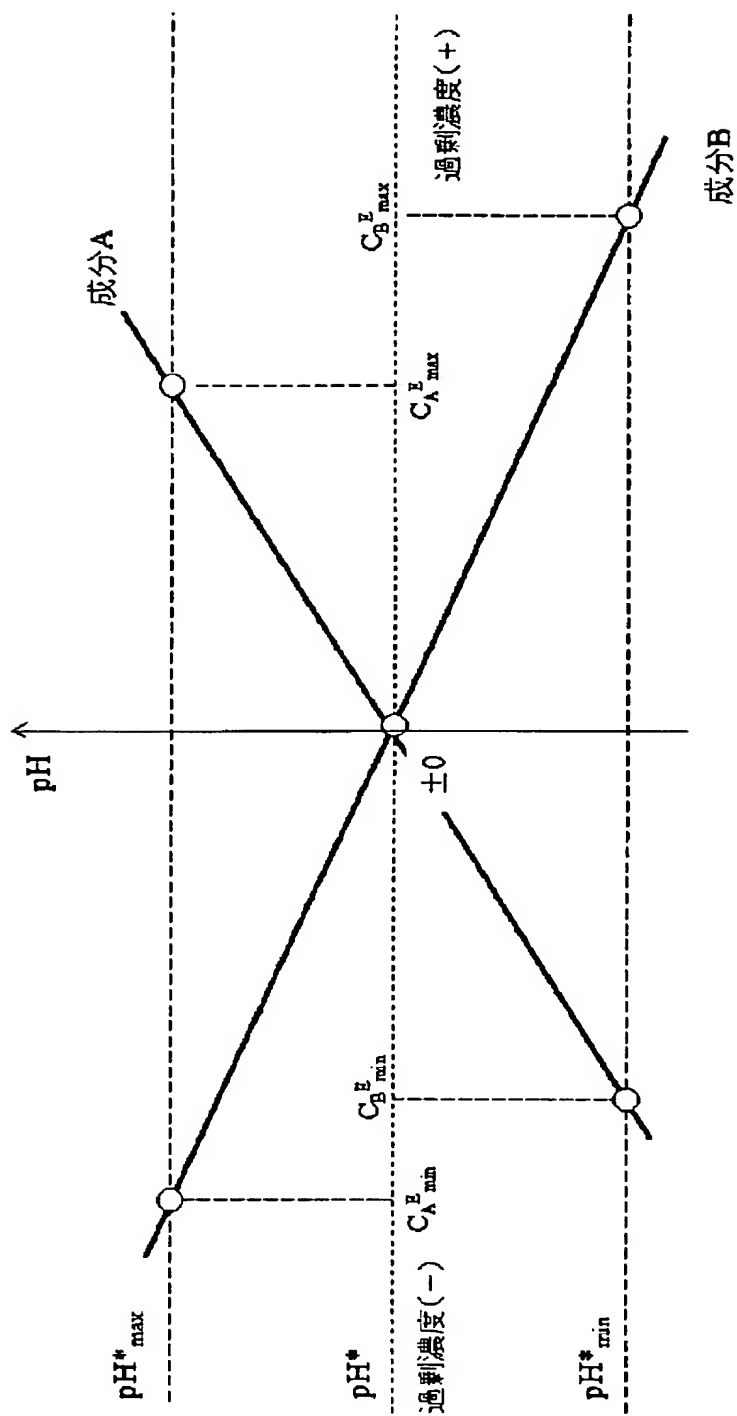
【図2】



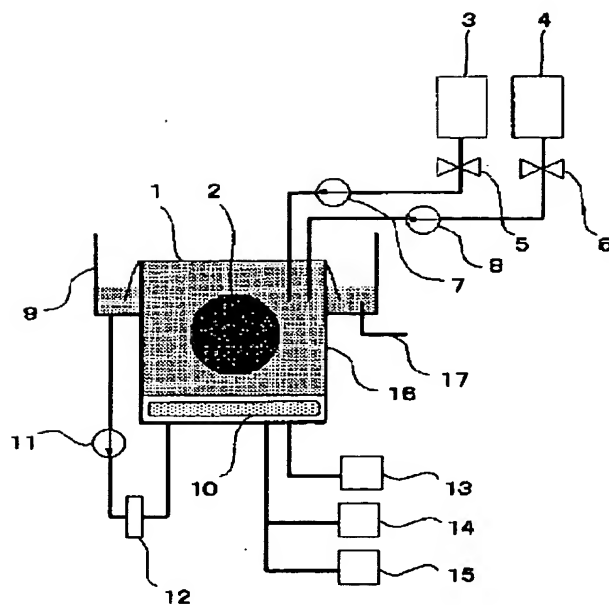
【図11】



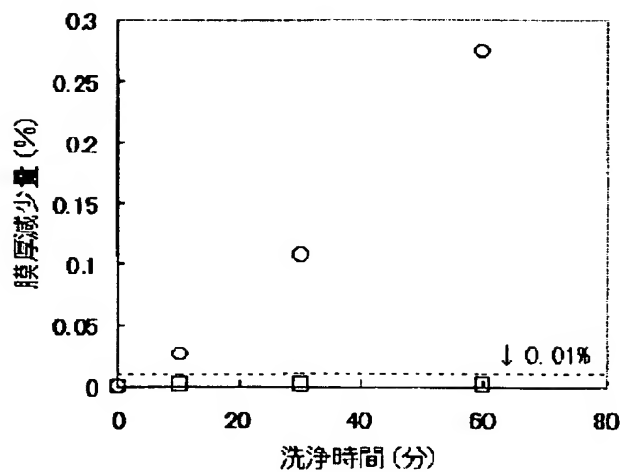
【図4】



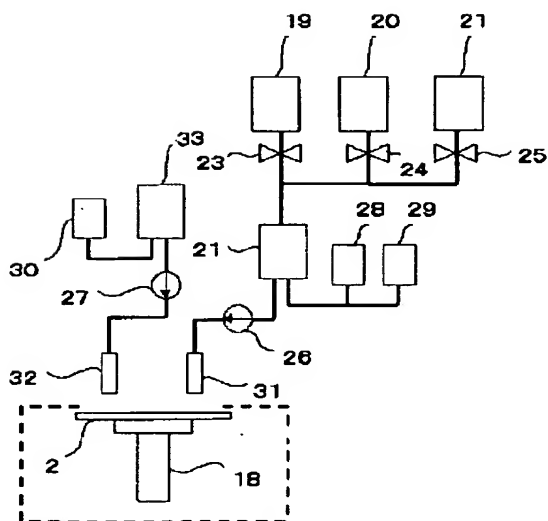
【図5】



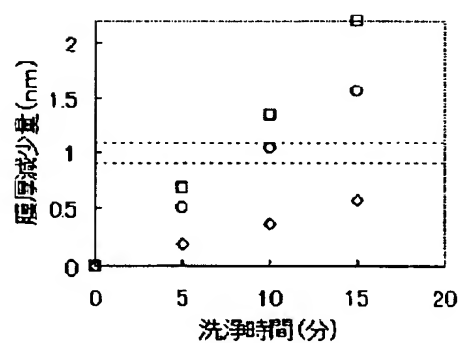
【図6】



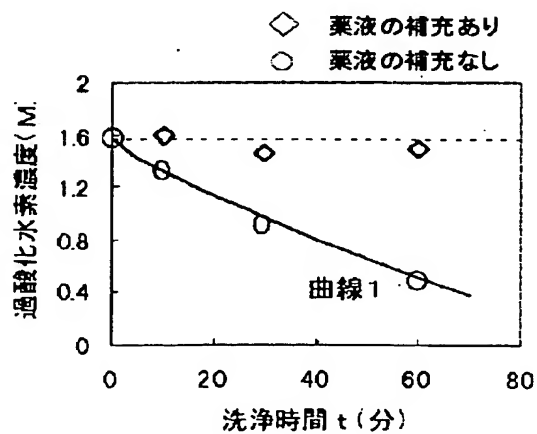
【図7】



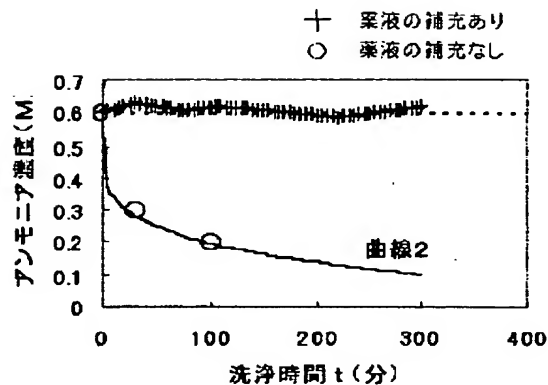
【図8】



【図9】



【図10】



【手続補正書】

【提出日】平成11年10月26日（1999. 10. 26）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に金属酸化膜が設けられた半導体基板を薬液を用いて洗浄する半導体基板の洗浄方法であって、前記金属酸化膜と前記薬液との間に起こる化学反応により前記金属酸化膜が溶解する量を前記薬液に係る一または二以上の変数を用いて表現した数式を求め、洗浄に際し、前記金属酸化膜の溶解する量が所定の範囲内に収まるように、前記数式に基づいて前記変数を制御することを特徴とする半導体基板の洗浄方法。

【請求項2】 表面に金属酸化膜が設けられた半導体基板を薬液を用いて洗浄する半導体基板の洗浄方法であって、前記金属酸化膜と前記薬液との間に起こる化学反応により前記金属酸化膜が受ける損傷度を前記薬液に係る一または二以上の変数を用いて表現した数式を求め、洗浄に際し、前記金属酸化膜の損傷度が所定の範囲内に収まるように、前記数式に基づいて前記変数を制御することを特徴とする半導体基板の洗浄方法。

【請求項3】 表面に金属酸化膜が設けられた半導体基板を薬液を用いて洗浄する半導体基板の洗浄方法であって、前記金属酸化膜と前記薬液との間に起こる化学反応による前記薬液の組成の経時変化を、前記薬液の組成または温度を用いて表現した数式を求め、前記数式に基づいて前記薬液の補充を行うことを特徴とする半導体基板の洗浄方法。

【請求項4】 表面に金属酸化膜が設けられた半導体基板を薬液を用いて洗浄する半導体基板の洗浄方法であって、時刻 t_1 における薬液の組成または温度を用いて時刻 t_2 ($t_2 > t_1$) における前記薬液の組成を表現した数式を求め、前記数式に基づいて前記薬液の補充を行うことを特徴とする半導体基板の洗浄方法。

【請求項5】 表面に金属酸化膜が設けられた半導体基板を薬液を用いて洗浄する半導体基板の洗浄方法であって、前記金属酸化膜と前記薬液との間に起こる化学反応を前記薬液の組成または温度を用いて表現した数式を求め、洗浄に際し、前記数式に基づいて前記薬液の組成または温度を制御することにより前記化学反応の進行を制御することを特徴とする半導体基板の洗浄方法。

【請求項6】 表面に金属酸化膜が設けられた半導体基板を薬液を用いて洗浄する半導体基板の洗浄方法であって、前記金属酸化膜と前記薬液との間に起こる化学反応による前記薬液の組成の経時変化を、前記薬液のpH値を用いて表現した数式を求め、前記数式に基づいて前記薬液の補充を行うことを特徴とする半導体基板の洗浄方法。

【請求項7】 表面に金属酸化膜が設けられた半導体基板を薬液を用いて洗浄する半導体基板の洗浄方法であって、時刻 t_1 における薬液のpH値を用いて時刻 t_2 ($t_2 > t_1$) における前記薬液の組成を表現した数式を求め、前記数式に基づいて前記薬液の補充を行うことを特徴とする半導体基板の洗浄方法。

【請求項8】 表面に金属酸化膜が設けられた半導体基板を薬液を用いて洗浄する半導体基板の洗浄方法であって、前記金属酸化膜と前記薬液との間に起こる化学反応を前記薬液のpH値を用いて表現した数式を求め、洗浄に際し、前記数式に基づいて前記pH値を制御することにより前記化学反応の進行を制御することを特徴とする半導体基板の洗浄方法。

【請求項9】 前記金属酸化膜は、強誘電体膜であることを特徴とする請求項1乃至8いずれかに記載の半導体

基板の洗浄方法。

【請求項 10】 前記強誘電体膜は、ドライエッチングによりパターンニングされた膜である請求項 9 に記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項 11】 前記強誘電体膜は、ストロンチウム、チタン、バリウム、ジルコニウム、鉛、ビスマス、タンタルから選ばれる少なくとも一種を含む金属酸化物であることを特徴とする請求項 9 または 10 に記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項 12】 前記強誘電体膜は、BST、PZT、PLZT、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、および Ta_2O_5 からなる群から選ばれるいずれかの膜であることを特徴とする請求項 9 または 10 に記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項 13】 表面に強誘電体膜が設けられた半導体基板を薬液を用いて洗浄する半導体基板の洗浄方法であって、前記強誘電体膜と前記薬液との間に起こる化学反応による前記薬液の組成の経時変化を、前記薬液に係る一または二以上の変数を用いて表現した数式を求め、前記数式に基づいて前記薬液の補充を行うことを特徴とする半導体基板の洗浄方法。

【請求項 14】 表面に強誘電体膜が設けられた半導体基板を薬液を用いて洗浄する半導体基板の洗浄方法であって、時刻 t_1 における薬液に係る一または二以上の変数を用いて時刻 t_2 ($t_2 > t_1$) における前記薬液の組成を表現した数式を求め、前記数式に基づいて前記薬液の補充を行うことを特徴とする半導体基板の洗浄方法。

【請求項 15】 表面に強誘電体膜が設けられた半導体基板を薬液を用いて洗浄する半導体基板の洗浄方法であって、前記強誘電体膜と前記薬液との間に起こる化学反応を前記薬液に係る一または二以上の変数を用いて表現した数式を求め、洗浄に際し、前記数式に基づいて前記変数を制御することにより前記化学反応の進行を制御することを特徴とする半導体基板の洗浄方法。

【請求項 16】 前記変数は、前記薬液の組成または温度である請求項 1、2、13、14 または 15 に記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項 17】 前記変数は、前記薬液の pH 値である請求項 1、2、13、14 または 15 に記載の半導体基板の洗浄方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】また本発明によれば、表面に金属酸化膜が設けられた半導体基板を薬液を用いて洗浄する半導体基板の洗浄方法であって、前記金属酸化膜と前記薬液との間に起こる化学反応による前記薬液の組成の経時変化を、前記薬液の組成または温度を用いて表現した数式を求め、前記数式に基づいて前記薬液の補充を行うことを

特徴とする半導体基板の洗浄方法が提供される。また本発明によれば、表面に金属酸化膜が設けられた半導体基板を薬液を用いて洗浄する半導体基板の洗浄方法であって、前記金属酸化膜と前記薬液との間に起こる化学反応による前記薬液の組成の経時変化を、前記薬液の pH 値を用いて表現した数式を求め、前記数式に基づいて前記薬液の補充を行うことを特徴とする半導体基板の洗浄方法が提供される。また本発明によれば、表面に強誘電体膜が設けられた半導体基板を薬液を用いて洗浄する半導体基板の洗浄方法であって、前記強誘電体膜と前記薬液との間に起こる化学反応による前記薬液の組成の経時変化を、前記薬液に係る一または二以上の変数を用いて表現した数式を求め、前記数式に基づいて前記薬液の補充を行うことを特徴とする半導体基板の洗浄方法が提供される。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】さらに本発明によれば、表面に金属酸化膜が設けられた半導体基板を薬液を用いて洗浄する半導体基板の洗浄方法であって、時刻 t_1 における薬液の組成または温度を用いて時刻 t_2 ($t_2 > t_1$) における前記薬液の組成を表現した数式を求め、前記数式に基づいて前記薬液の補充を行うことを特徴とする半導体基板の洗浄方法が提供される。さらに本発明によれば、表面に金属酸化膜が設けられた半導体基板を薬液を用いて洗浄する半導体基板の洗浄方法であって、時刻 t_1 における薬液の pH 値を用いて時刻 t_2 ($t_2 > t_1$) における前記薬液の組成を表現した数式を求め、前記数式に基づいて前記薬液の補充を行うことを特徴とする半導体基板の洗浄方法が提供される。さらに本発明によれば、表面に強誘電体膜が設けられた半導体基板を薬液を用いて洗浄する半導体基板の洗浄方法であって、時刻 t_1 における薬液に係る一または二以上の変数を用いて時刻 t_2 ($t_2 > t_1$) における前記薬液の組成を表現した数式を求め、前記数式に基づいて前記薬液の補充を行うことを特徴とする半導体基板の洗浄方法が提供される。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】また本発明によれば、表面に金属酸化膜が設けられた半導体基板を薬液を用いて洗浄する半導体基板の洗浄方法であって、前記金属酸化膜と前記薬液との間に起こる化学反応を前記薬液の組成または温度を用いて表現した数式を求め、洗浄に際し、前記数式に基づいて前記薬液の組成または温度を制御することにより前記

化学反応の進行を制御することを特徴とする半導体基板の洗浄方法が提供される。また本発明によれば、表面に金属酸化膜が設けられた半導体基板を薬液を用いて洗浄する半導体基板の洗浄方法であって、前記金属酸化膜と前記薬液との間に起こる化学反応を前記薬液のpH値を用いて表現した数式を求め、洗浄に際し、前記数式に基づいて前記pH値を制御することにより前記化学反応の進行を制御することを特徴とする半導体基板の洗浄方法が提供される。また本発明によれば、表面に強誘電体膜が設けられた半導体基板を薬液を用いて洗浄する半導体基板の洗浄方法であって、前記強誘電体膜と前記薬液との間に起こる化学反応を前記薬液に係る一または二以上の変数を用いて表現した数式を求め、洗浄に際し、前記数式に基づいて前記変数を制御することにより前記化学反応の進行を制御することを特徴とする半導体基板の洗浄方法が提供される。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】本発明においては、表面に金属酸化膜が設けられた半導体基板を薬液を用いて洗浄する半導体基板の洗浄装置であって、（A）薬液に含まれる所定成分の濃度または薬液に含まれる化学種の濃度、活量もしくは活量に係る物理量を間欠的にあるいは連続的に計測する計測手段と、（B）薬液の性状を制御するための数式および薬液に係る所定のデータを記憶するデータ記憶手段と、（C）前記計測手段により得られた測定値と、前記データ記憶手段に記憶された前記数式および前記所定のデータとをともに、最適薬液条件を算出する演算手段と、（D）前記最適薬液条件にて洗浄が行われるように、薬液の所定成分の補充を行う薬液補充手段とを備えたことを特徴とする半導体基板の洗浄装置、を用いることができる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.